

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10193507 A

(43) Date of publication of application: 28.07.98

(51) Int. Cl

B32B 15/08
B65D 25/14

(21) Application number: 09017557

(22) Date of filing: 14.01.97

(71) Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

(72) Inventor: UCHIDA YUKIO
MINAMI NAOTAKA
MORIKAWA SHIGEYASU
TOMIZUKA YUJI

(54) FUEL TANK RUST-PREVENTION STEEL PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve press workability and corrosion resistance of worked part by forming a dry coating film of an organic resin in a specified thickness on one side of an Al-based-plating processed steel plate with a specific treatment liquid in which silica sol of a specified amount and a chromate of a specified amount are added.

SOLUTION: Urethane-resin film is applied on at least one side of an Al-based-plating processed steel plate by a known application method such as a roll-coating method, by using a dispersion of an aqueous urethane resin in which silica sol and a chromate are added, in this case,

amount of silica sol/(aqueous urethane resin non-volatile content + amount of silica sol) = 0.10-0.14, and amount of chromate/(aqueous urethane resin non-volatile content + amount of silica sol) = 0.001-0.10, and the film thickness is set to be 0.5-2.0 μ m.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-193507

(43)公開日 平成10年(1998)7月28日

(51)Int.Cl.⁶

B 32 B 15/08

B 65 D 25/14

識別記号

F I

B 32 B 15/08

E

B 65 D 25/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全10頁)

(21)出願番号

特願平9-17557

(22)出願日

平成9年(1997)1月14日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 内田 幸夫

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所表面処理研究部内

(72)発明者 南 直孝

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所表面処理研究部内

森川 茂保

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所表面処理研究部内

(74)代理人 弁理士 進藤 満

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料タンク用防錆鋼板

(57)【要約】

【課題】 A1系めっき鋼板に有機樹脂被膜を形成した防錆鋼板において、プレス加工性、耐ガソリン性に優れた燃料タンク用防錆鋼板を提供する。

【解決手段】 有機樹脂被膜をウレタン樹脂被膜にするとともに、ウレタン樹脂被膜にシリカゾルとクロム酸塩を添加し、必要に応じて高分子固体潤滑剤および／またはガソリン用酸化防止剤を添加する。被膜厚は0.5～2.0 μmにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A1系めっき鋼板に有機樹脂被膜を形成した防錆鋼板において、有機樹脂被膜を、水系ウレタン樹脂ディスパージョンにシリカゾルとクロム酸塩を添加した処理液で、シリカゾルをシリカゾル量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.10~0.40、クロム酸塩をクロム酸塩量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.001~0.10にしたものでA1系めっき鋼板の少なくとも片面に乾燥被膜厚で0.5~2.0 μm形成したことを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項2】 請求項1の処理液にさらにガソリン用酸化防止剤を添加して、酸化防止剤を酸化防止剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 5×10⁻³~5×10⁻⁵にしたことを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項3】 水系ウレタン樹脂が脂環族系であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項4】 ガソリン用酸化防止剤がアミン系またはフェノール系であることを特徴とする請求項2に記載の燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項5】 A1系めっき鋼板に有機樹脂被膜を形成した防錆鋼板において、有機樹脂被膜を、水系ウレタン樹脂ディスパージョンにシリカゾル、クロム酸塩および高分子固体潤滑剤を添加した処理液で、シリカゾルをシリカゾル量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.10~0.40、クロム酸塩をクロム酸塩量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.001~0.10、高分子固体潤滑剤を高分子固体潤滑剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.01~0.10にしたものでA1系めっき鋼板の少なくとも片面に乾燥被膜厚で0.5~2.0 μm形成したことを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項6】 請求項5の処理液にさらにガソリン用酸化防止剤を添加して、酸化防止剤を酸化防止剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 5×10⁻³~5×10⁻⁵にしたことを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項7】 水系ウレタン樹脂が脂環族系であることを特徴とする請求項5または6に記載の燃料タンク用防錆鋼板。

【請求項8】 ガソリン用酸化防止剤がアミン系またはフェノール系であることを特徴とする請求項6に記載の燃料タンク用防錆鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、劣化ガソリンやアルコールを含む燃料の貯蔵に使用しても錆が発生せず、タンク製造の際の抵抗溶接性、プレス加工性を有する燃料タ

ンク用防錆鋼板に関する。

【0002】

【従来技術】 自動車などの燃料タンク材としては、抵抗溶接性やプレス加工性に優れ、自動車に装着中に燃料によりタンク内面が腐食されて、穴あきが発生したり、燃料循環系統のフィルターに目詰まりが生じたりしないことが必要である。このような特性を備えた燃料タンク材としては溶融Pb-Sn合金めっき鋼板（特公昭57-6133号公報）や亜鉛めっき鋼板（特公昭53-19981号公報）があり、従来より燃料タンクの製造に広く使用されている。

【0003】 しかし、溶融Pb-Sn合金めっき鋼板は、燃料がガソリン単味であれば、優れた耐食性を發揮するが、燃料がメタノールやエタノールのようなアルコール燃料あるいはこれとガソリンの混合燃料であると、アルコールにより腐食されてしまう。また、溶融亜鉛めっき鋼板の場合は燃料に粗悪ガソリンを使用して、長期間高温多湿環境に放置したりすると、ガソリンの酸化劣化により腐食性の強い蟻酸や酢酸が生じて、白錆を発生させてしまう。

【0004】 そこで、このような問題のない燃料タンク材として、A1またはA1-Si系合金めっきを施したA1系めっき鋼板（特公平4-68399号公報）またはこれにエポキシ樹脂被覆を施した防錆鋼板（特開平6-306638号公報）が提案されている。しかし、これらの燃料タンク材は耐食性に優れているものの、プレス加工でタンク部材を製造する際、形状が厳しいものであると、材料が潤滑不良により破断したり、プレス加工部の耐食性が低下したりするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、プレス加工性、加工部耐食性を向上させた燃料タンク用防錆鋼板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1発明は、A1系めっき鋼板に有機樹脂被膜を形成した防錆鋼板において、有機樹脂被膜を、水系ウレタン樹脂ディスパージョンにシリカゾルとクロム酸塩を添加した処理液で、シリカゾルをシリカゾル量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.10~0.40、クロム酸塩をクロム酸塩量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 0.001~0.10にしたものでA1系めっき鋼板の少なくとも片面に乾燥被膜厚で0.5~2.0 μm形成したことを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板であることを特徴としている。

【0007】 また、第2発明は、第1発明の処理液にガソリン用酸化防止剤を添加して、酸化防止剤を酸化防止剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量) = 5×10⁻³~5×10⁻⁵にした燃料タンク用防錆鋼板であることを特徴としている。

【0008】第3発明は、第1発明の処理液に高分子固体潤滑剤を添加して、高分子固体潤滑剤を高分子固体潤滑剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)=0.01~0.10にした燃料タンク用防錆鋼板であることを特徴としている。

【0009】第4発明は、第3発明の処理液にガソリン用酸化防止剤を添加して、酸化防止剤を酸化防止剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)=5×10⁻³~5×10⁻⁴にした燃料タンク用防錆鋼板であることを特徴としている。

【0010】

【作用】本発明者らは、有機樹脂被覆A1系めっき鋼板のプレス加工性を改善すべく種々検討した結果、有機樹脂被膜をウレタン樹脂被膜にすればよいこと、また、耐食性を改善するにはシリカゾルとクロム酸塩とを有機樹脂被膜に添加すればよいことを見いだしたのである。すなわち、ウレタン樹脂被膜は燃料タンク材としての必須条件である耐ガソリン性を有しているほか、プレス加工で被膜にかじりや破断が生じにくく、また、処理液の段階でクロム酸塩を含有していても、処理液の増粘、ゲル化、沈殿などが生じないため、A1系めっき鋼板表面に均一な薄膜を形成できるのである。

【0011】ウレタン樹脂被膜は、水系ウレタン樹脂のディスペーションを用いて、シリカゾルおよびクロム酸塩を添加するとともに、必要に応じて後述のように高分子固体潤滑剤さらにはガソリン用酸化防止剤を添加した後、ロールコート法などの公知塗布方法でA1系めっき鋼板の少なくとも片面に塗布し、加熱することにより形成する。水系ウレタン樹脂ディスペーションはA1系めっき鋼板に対するレベリング性が非常に良いため、薄膜でも均一な被膜が形成でき、また、酸化作用の大きいクロム酸塩を添加しても、処理液の増粘、沈殿が生じない。なお、処理液を安定化させる点で重要な点は添加シリカゾルのpHを水系ウレタン樹脂ディスペーションと同じ程度にすることである。

【0012】ウレタン樹脂には、脂肪族系、脂環族系、芳香族系などがあるが、脂環族系のものが特に耐ガソリン性に優れていて好ましい。この脂環族系ウレタン樹脂としては、水素化2,4-トルイレンジイソシアネート、水素化1,6-トルイレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-p,p'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-p,p'-ジイソシアネートなどの1種または2種以上を基本としてポリオールと重合させたものが挙げられる。

【0013】燃料タンク材の有機樹脂被膜をウレタン樹脂被膜にしても、プレス加工の際にかじりの発生を皆無にすることは困難である。しかし、ウレタン樹脂被膜にシリカゾルとクロム酸塩を添加してみると、かじりの生じた部位は耐食性を有しているため、基材のアルミニウムめっき鋼板が腐食することがない。シリカゾルは一般

の市販品でよいが、粒径1.0~5.0μmのものが好ましく、クロム酸塩にはクロム酸ナトリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸バリウム、クロム酸ストロンチウムなどを使用すればよい。

【0014】シリカゾルの添加量は、シリカゾル量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)=0.10~0.40にするが、好ましくは0.15~0.35、より好ましくは0.20~0.30である。被膜中のシリカゾル比率が0.10未満であると、加工部耐食性10が向上せず、0.40より大きいと、シリカゾルは潤滑性に劣るため、プレス加工性が低下する。

【0015】また、クロム酸塩の添加量は、クロム酸塩量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)=0.001~0.10にする。しかし、好ましい範囲は0.005~0.05、より好ましくは0.01~0.03である。被膜中のクロム酸塩比率が0.001未満であると、加工部耐食性が向上せず、0.10より大きいと、処理液の安定性が低下して、ゲル化を起こし易くなる。

【0016】ウレタン樹脂被膜にシリカゾルを添加すると、シリカゾルは上記のように潤滑性を低下させるので、耐食性改善のためにシリカゾル添加量を増大させて、厳しいプレス加工を施すと、被膜にかじりの発生が多くなる。しかし、かかる場合には樹脂粉末の高分子固体潤滑剤を添加すると、プレス加工性を向上させることができる。この高分子固体潤滑剤としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、フッ素系樹脂の微粉末を用いて、被膜中に分散させればよい。なお、プレス加工が厳しい場合には高分子固体潤滑剤を添加する必要がない。

【0017】高分子固体潤滑剤の添加量は、高分子固体潤滑剤量／(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)=0.01~0.10にする。0.01より小さいと、添加効果が小さいため、厳しいプレス加工が困難になり、0.10より大きいと、燃料タンクに組み立て後チッピング対策としてタンク外面に塗布する塩化ビニル塗料などの密着性が低下してしまう。

【0018】また、ウレタン樹脂被膜にガソリン用酸化防止剤を添加すると、燃料タンク中のガソリンに水が混入した場合のガソリン酸化や燃料タンクの腐食を抑制できる。すなわち、ガソリンは劣化した場合、腐食性の強い壊酸や酢酸が生じるので、ガソリンによっては酸化防止剤を添加して、壊酸や酢酸の生成を防止したものもある。しかし、ガソリンに水が混入すると、酸化防止剤の添加にも拘わらず壊酸や酢酸が生成してしまう。これはガソリン中の酸化防止剤が水相に移行して、ガソリンの安定性が低下するためと推定されるのである。

【0019】しかしながら、ウレタン樹脂被膜中に酸化防止剤を添加しておくと、酸化防止剤が溶出して、ガソリンの酸化劣化を防止する。また、酸化防止剤は水相に

も溶出するため、水相の酸化防止剤濃度が高くなり、腐食性が低下する。このため、酸化防止剤は1種のインヒビター効果を発揮して、燃料タンク内面が腐食されるのを抑制するのである。

【0020】この酸化防止剤としては、アミン系のもの、例えば、N,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミンなどが最も好ましい。また、フェノール系のもの、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノールなども使用可能である。これらの化合物は混合使用してもよい。添加量は酸化防止剤量/(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)= $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ にするのが望ましい。 5×10^{-6} より小さいとインヒビター効果が小さく、 5×10^{-2} より大きくしても、効果は変わらない。

【0021】被膜厚は、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、加工部耐食性が向上せず、 $2.0 \mu\text{m}$ を超えると、被膜が絶縁体になり、抵抗溶接が困難になるので、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ にする。

【0022】A1系めっき鋼板としては、純A1めっき鋼板、A1-3~13%Si合金めっき鋼板、A1-Zn合金めっき鋼板、A1-Zn-Si合金めっき鋼板、A1-Mg合金めっき鋼板、A1-Mn合金めっき鋼板などが挙げられる。A1系めっき鋼板の製造法としては、溶融めっき法、蒸着めっき法、溶融塩めっき法などがあるが、純A1めっき鋼板を溶融めっき法で製造すると、めっき界面に延性の乏しいFe-A1合金層が厚く形成されるため、A1めっき鋼板は蒸着めっき法または溶融塩めっき法で製造したものを用いるのが好ましい。一方、A1合金めっき鋼板の場合は溶融めっき法で安価に製造できるので、溶融めっき法で製造したもの要用いるのが好ましい。A1系めっき鋼板には被膜密着性を高めるため、前処理として、金属Cr換算で $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ のクロメート皮膜を形成するのが好ましい。

【0023】

【実施例】

実施例1

水系のウレタン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー樹脂、エポキシ樹脂の各樹脂ディスパージョンにシリカゾルとクロム酸塩とを添加した処理液を調製して、それらを極低炭素Ti添加冷延鋼板のA1-9%Si合金めっき鋼板(板厚 0.8 mm 、めっき付着量 60 g/m^2)にバーコート法で乾燥塗膜厚がいずれも μm になるように塗布して、 200°C で1分間加熱することにより被膜を硬化させ、防錆鋼板を製造した。なお、処理液のシリカゾルはシリカゾル量/(樹脂ディスパージョン不揮発分量+シリカゾル量)=0.2、クロム酸塩はクロム酸塩量/(樹脂ディスパージョン不揮発分量+シリカゾル量)=0.01にし、エポキシ樹脂使用処理液にはクロム酸塩を添加しなかった。

【0024】次に、これらの防錆鋼板に平底円筒絞り加工(絞り比2.1、プランク径 $\phi 84 \text{ mm}$)を施して、それらを無鉛ガソリン(50°C)に24時間浸漬し、被膜の耐ガソリン性を目視観察および赤外線分光光度計にて調査し、被膜に異常が認められなかつたものを記号◎で、わずかに変化(被膜の欠落および赤外スペクトルの変化が5%未満)のものを記号○で、被膜剥落のものを記号×で評価した。表1にこの結果を示す。

【0025】

【表1】

区分	樹脂の種類		耐ガソリン性
実施例	ウレタン樹脂	脂肪族系	○
		脂環族系	◎
		芳香族系	○
比較例	アクリル樹脂		×
	アイオノマー樹脂		×
	エポキシ樹脂		◎

(注) ウレタン樹脂の脂肪族系はヘキサメチレンジイソシアネートベースウレタン、脂環族系はジシクロヘキシルメタン-p,p'-ジイソシアネートベースウレタン、芳香族系はトルエンジイソシアネートベースウレタン、アクリル樹脂はメチルメタクリレートとブチラクリレートの共重合体、アイオノマー樹脂はポリエチレンアイオノマー、エポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシである。

【0026】実施例2

実施例1において、処理液として、水系ジシクロヘキシルメタン-p,p'-ジイソシアネートベースウレタン樹脂(脂環族ウレタン樹脂)ディスパージョンにシリカゾルとクロム酸塩とを種々の濃度で添加したものを用い、得られた防錆鋼板に次のような加工部耐食性試験Aとプレス加工性試験Aを実施した。表2に防錆鋼板の被膜組成と被膜厚みを、表3に性能試験結果を示す。

【0027】(1) 加工部耐食性試験A

平底円筒絞り加工(絞り比2.1、プランク径 $\phi 84 \text{ mm}$)を施して、下記試験液に浸漬して、1週間ごとに試験液を取り替えながら10週間浸漬し続けた後、外観の赤錆発生率が0%のものを記号◎で、5%未満のものを記号○で、5%以上、20%未満のものを記号△で、20%以上のものを記号×で評価した。

試験液A

ガソリン50%と水(蟻酸350ppm含有)50%の混合液

試験液B

メタノール85%、ガソリン15%および蟻酸350 ppmの混合液

(2) プレス加工性試験A

平底円筒絞り加工（ポンチ径40mm）で限界絞り比が2.15以上のものを記号◎で、2.15未満、2.1以

*上のものを記号○で、2.1未満のものを記号×で評価した。

【0028】

【表2】

区分	No	シリカゾル量	クロム酸塩		被膜厚(μm)
			種類	添加量	
実施例	1	0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	1
	2	0.2	クロム酸アンモニウム	0.03	1
	3	0.25	クロム酸アンモニウム	0.01	1
	4	0.2	クロム酸アンモニウム	0.001	2
	5	0.2	クロム酸アンモニウム	0.05	0.5
	6	0.1	クロム酸ナトリウム	0.10	0.5
	7	0.4	クロム酸ストロンチウム	0.03	1
比較例	1	-	-	-	-
	2	-	-	-	1
	3	-	クロム酸アンモニウム	0.01	1
	4	0.2	-	-	1
	5	溶融Pb-9%Sn合金めっき鋼板			

(注1) シリカゾル量=シリカゾル量/(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)

(注2) クロム酸塩添加量=クロム酸塩量/(水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量)

【0029】

【表3】

区分	No	加工部耐食性		プレス加工性
		試験液A	試験液B	
実施例	1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎
	4	○	○	◎
	5	◎	◎	○
	6	○	○	○
	7	◎	◎	○
比較例	1	×	△	×
	2	×	△	◎
	3	△	○	◎
	4	△	△	◎
	5	×	×	◎

【0030】実施例3

水系ジシクロヘキシルメタン-p,p'-ジイソシアネートベースウレタン樹脂（脂環族ウレタン樹脂）ディス

※ページジョンにシリカゾル、クロム酸塩およびポリエチレン樹脂粉末を添加した種々の処理液を調製して、それらをクロメート処理の極低炭素Ti添加冷延鋼板のA1-9%Si合金めっき鋼板（板厚0.8mm、めっき付着量80g/m²、クロム付着量20mg/m²）にバーポート法で塗布して、200℃で1分間加熱することにより被膜を硬化させ、防錆鋼板を製造した。次に得られた防錆鋼板に次のような加工部耐食性試験Bとプレス加工性試験Bを実施した。表4に防錆鋼板の被膜組成と被膜厚みを、表5に性能試験結果を示す。

【0031】(1) 加工部耐食性試験B
平底円筒絞り加工（絞り比2.3、プランク径φ84mm）を施して、下記試験液に浸漬して、1週間ごとに試験液を取り替えながら10週間浸漬し続けた後、外観の赤錆発生率が0%のものを記号◎で、5%未満のものを記号○で、5%以上、20%未満のものを記号△で、20%以上のものを記号×で評価した。

試験液A

ガソリン50%と水（蟻酸350ppm含有）50%の混合液

試験液B

メタノール85%、ガソリン15%および蟻酸350ppmの混合液

試験液C

ガソリン50%と水（C1-50ppm含有）50%の混合液

(2) プレス加工性試験B

平底円筒絞り加工（ポンチ径40mm）で限界絞り比が
2.3以上のものを記号○で、2.3未満のものを記号×
で評価した。

*【0032】

【表4】

*

区分	シリカ ゾル量	クロム酸塩		PE粉末 量	被膜厚 (μm)
		種類	添加量		
実施例	11 0.1	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	1
	12 0.2	クロム酸アンモニウム	0.03	0.1	1
	13 0.45	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	1
	14 0.2	クロム酸アンモニウム	0.005	0.01	1
	15 0.2	クロム酸アンモニウム	0.05	0.1	1
比較例	16 0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	0.5
	17 0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	2
	18 0.2	クロム酸ナトリウム	0.03	0.05	1
	19 0.2	クロム酸バリウム	0.03	0.05	1
	20 0.2	クロム酸ストロンチウム	0.03	0.05	1
	11 -	-	-	-	-
	12 -	-	-	0.1	1
	13 0.2	-	-	0.1	1
	14 -	クロム酸アンモニウム	0.01	0.1	1
	15 0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	-	1
	16 0.2	-	-	0.2	1
	5 溶融Pb-9%Sn合金めっき鋼板				

（注1）シリカゾル量、クロム酸塩添加量の算出方法は
実施例2の場合と同じである。

（注3）ポリエチレン樹脂粉末量=ポリエチレン樹脂粉
末量／（水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量）

【0033】

【表5】

区分	No	加工部耐食性			プレス 加工性
		試験液A	試験液B	試験液C	
実 施 例	11	○	○	○	◎
	12	◎	◎	◎	◎
	13	○	○	◎	○
	14	○	○	○	○
	15	◎	◎	◎	◎
	16	○	○	◎	○
	17	◎	◎	◎	◎
	18	◎	◎	◎	◎
	19	◎	◎	◎	◎
	20	◎	◎	◎	◎
比 較 例	11	-	-	-	×
	12	×	△	×	◎
	13	△	△	×	◎
	14	△	○	×	◎
	15	-	-	-	×
	16	△	△	×	◎
	5	×	×	○	◎

(注) 比較例のNo. 11、15は絞り比2.3で加工できなかったため、加工部耐食性試験を実施しなかった。

【0034】実施例4

実施例3において、極低炭素Ti添加冷延鋼板のA1-9%Si合金めっき鋼板の代わりに極低炭素Ti添加冷延鋼板のZn-5.5%Al合金めっき鋼板(板厚0.8mm、めっき付着量80g/m²)を使用して、被膜組成、被膜厚みが実施例No. 11~20および比較例No. 11~14に相当する防錆鋼板を製造して、実施例10と同様の加工部耐食性試験Bおよびプレス加工性試験Bをした。表6にこの結果を示す。

【0035】

【表6】

区分	No	加工部耐食性			プレス 加工性	実施例3で の対応No
		試験液A	試験液B	試験液C		
実 施 例	21	○	○	○	◎	11
	22	◎	◎	◎	◎	12
	23	○	○	◎	○	13
	24	○	○	○	○	14
	25	◎	◎	◎	◎	15
	26	○	○	◎	○	16
	27	◎	◎	◎	◎	17
	28	◎	◎	◎	◎	18
	29	◎	◎	◎	◎	19
	30	◎	◎	◎	◎	20
比 較	21	-	-	-	×	11
	22	×	△	×	◎	12
	23	△	△	×	◎	13
	24	△	○	×	◎	14
	5	×	×	○	◎	5

(注) 比較例のNo. 21は絞り比2.3で加工できなかったため、加工部耐食性試験を実施しなかった。

【0036】実施例5

水系ジシクロヘキシルメタン-p,p'-ジイソシアネ *50

*トベースウレタン樹脂(脂環族ウレタン樹脂)ディスパージョンにシリカゾル、クロム酸塩およびガソリン用酸化防止剤を添加した種々の処理液を調製して、それらを極低炭素Ti添加冷延鋼板のA1-9%Si合金めつ

き鋼板（板厚0.8 mm、めっき付着量6.0 g/m²）にバーコート法で塗布して、200°Cで1分間加熱することにより被膜を硬化させ、防錆鋼板を製造した。次に得られた防錆鋼板に次のような加工部耐食性試験Cと実施例2でのプレス加工性試験Aを実施した。表7に防錆鋼板の被膜組成と被膜厚みを、表8に性能試験結果を示す。

【0037】(1) 加工部耐食性試験C

平底円筒絞り加工（絞り比2.1、プランク径φ84 m

m）を施して、下記試験液に浸漬して、1週間ごとに試

*赤錆発生率が0%のものを記号◎で、5%未満のものを記号○で、5%以上、20%未満のものを記号△で、20%以上のものを記号×で評価した。

試験液D

ガソリン50%と水（磷酸3500 ppm含有）50%の混合液

試験液E

メタノール85%、ガソリン15%および磷酸3500 ppmの混合液

10 【0038】

【表7】

区分	シリカ ゾル量 No	クロム酸塩 種類	クロム酸塩		酸化防止剤		被膜厚 (μm)
			添加量	種類	添加量		
実施例	31	0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	A	1×10 ⁻³	1
	32	0.2	クロム酸アンモニウム	0.03	A	1×10 ⁻⁴	1
	33	0.25	クロム酸アンモニウム	0.01	B	1×10 ⁻³	1
	34	0.2	クロム酸アンモニウム	0.001	B	1×10 ⁻³	2
	35	0.2	クロム酸ナトリウム	0.05	C	1×10 ⁻⁴	0.5
	36	0.1	クロム酸ナトリウム	0.10	D	5×10 ⁻⁴	1
	37	0.4	クロム酸ストロンチウム	0.03	E	5×10 ⁻⁴	1
比較例	31	—	—	—	—	—	1
	32	0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	E	1×10 ⁻⁶	—
5 溶融Pb-9%Sn合金めっき鋼板							

（注1）シリカゾル量、クロム酸塩添加量の算出方法は実施例2の表2の場合と同じである。

（注2）酸化防止剤量=酸化防止剤量/（水系ウレタン樹脂不揮発分量+シリカゾル量）

（注3）酸化防止剤のAはN,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミン、BはN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、Cは2,6-ジ-tert-ehtyl-4-メチルフェノール、Dは2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、EはA(5.0 mass%) + C (5.0 mass%)

【0039】

【表8】

30

※

40

区分	No	加工部耐食性		プレス 加工性
		試験液D	試験液E	
実施例	31	◎	◎	◎
	32	◎	◎	◎
	33	◎	◎	◎
	34	◎	◎	◎
	35	◎	◎	○
	36	○	◎	○
	37	○	◎	○
比較例	31	×	×	◎
	32	×	△	◎
	5	×	×	◎

※【0040】実施例6

実施例3において、処理液にガソリン用酸化防止剤を添加して、実施例5での加工部耐食性試験Cおよび実施例3でのプレス加工性試験Bを実施した。表9に防錆鋼板の被膜組成と被膜厚みを、表10に性能試験結果を示す。

50 【0041】

【表9】

区分	シリカ ゾル量 No	クロム酸塩		P E粉 末量	酸化防止剤		被膜厚 (μm)
		種類	添加量		種類	添加量	
実施例	41	0.1	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	A	5×10^{-6}
	42	0.2	クロム酸アンモニウム	0.03	0.1	B	1×10^{-4}
	43	0.3	クロム酸アンモニウム	0.01	0.05	C	1×10^{-4}
	44	0.2	クロム酸アンモニウム	0.05	0.01	D	1×10^{-3}
	45	0.4	クロム酸アンモニウム	0.005	0.1	E	5×10^{-5}
比較例	41	—	—	—	—	—	1
	42	0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	0.1	—	—
	43	0.2	クロム酸アンモニウム	0.01	0.1	A	1×10^{-6}
5 溶融 Pb - 9% Sn 合金めっき鋼板							

(注1) シリカゾル量、クロム酸塩添加量の算出方法は実施例2の表2の場合と、また、ポリエチレン樹脂粉末量の算出方法は実施例3の表4の場合と、さらに、酸化防止剤の算出方法は実施例5の表7の場合と同じである。

(注2) 酸化防止剤のA、B、C、DおよびEは実施例5の表7の場合と同様である。

【0042】

【表10】

区分	シリカ ゾル量 No	加工部耐食性		プレス 加工性
		試験液 D	試験液 E	
実施例	41	○	○	◎
	42	◎	◎	◎
	43	◎	◎	○
	44	◎	◎	○
	45	○	○	◎
比較例	41	—	—	×
	42	×	△	◎
	43	×	×	◎
5 溶融 Pb - 9% Sn 合金めっき鋼板				

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【実施例】

実施例1

水系のウレタン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー樹

* (注) 比較例のNo. 41は絞り比2.3で加工できなかったため、加工部耐食性試験を実施しなかった。

【0043】

【発明の効果】以上のように、A1系めっき鋼板に有機樹脂被膜を形成した防錆鋼板において、有機樹脂被膜をウレタン樹脂被膜にし、そのウレタン樹脂被膜にシリカゾルとクロム酸塩を添加すると、プレス加工性に優れ、また、劣化したガソリンやアルコールを含む燃料に対しても優れた耐食性を有する。特に被膜を脂環族系ウレタン樹脂にすると、耐ガソリン性は良好になり、エポキシ樹脂被膜と同等になる。また、ウレタン樹脂被膜に高分子固体潤滑剤を添加すると、耐食性向上のためにシリカゾル添加量を多くしても、プレス加工性の低下を防止できる。さらに、ガソリン用酸化防止剤を添加すると、水含有ガソリンに対する耐食性を向上させることができ

30 る。

※脂、エポキシ樹脂の各樹脂ディスパージョンにシリカゾルとクロム酸塩とを添加した処理液を調製して、それらを極低炭素Ti添加冷延鋼板のA1-9%Sn合金めっき鋼板(板厚0.8mm、めっき付着量60g/m²)にバーコート法で乾燥塗膜厚がいずれも1.0μmになるように塗布して、200°Cで1分間加熱することにより被膜を硬化させ、防錆鋼板を製造した。なお、処理液のシリカゾルはシリカゾル量/(樹脂ディスパージョン不揮発分量+シリカゾル量)=0.2、クロム酸塩はクロム酸塩量/(樹脂ディスパージョン不揮発分量+シリカ

ゾル量) = 0.01にし、エポキシ樹脂使用処理液には

クロム酸塩を添加しなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 富塚 雄二
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所表面処理研究部内